

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63234513
PUBLICATION DATE : 29-09-88

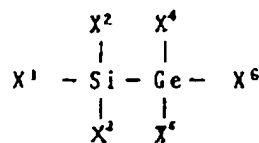
APPLICATION DATE : 24-03-87
APPLICATION NUMBER : 62068071

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : KANAI MASAHIRO;

INT.CL. : H01L 21/205 // H01L 31/04

TITLE : DEPOSITION FILM FORMATION



ABSTRACT : PURPOSE: To contrive improvement in the consumption efficiency of raw gas used when a precursor is grown in an activating space, the efficiency used and the stabilization in quality of the titled deposition film by a method wherein a specific silicon-germanium compound is used as the material for generation of the precursor.

CONSTITUTION: When a deposition film is formed on a substrate by introducing the precursor, which becomes the raw material to be used for formation of the deposition film grown in an activating space A of activation, and the active species which is grown in an activating space B of activation and interacts with the precursor into the film-forming space to be used for formation of a deposition film on the substrate, said precursor is grown from the compound as indicated by the formula separately shown. The X^1-X^6 in the formula are substituents, and two or more of X^1-X^3 and also two or more of X^4-X^6 are selected from hydrogen atoms and halogen atoms. Consequently, the lowering of the substrate temperature when the deposition film is formed can be achieved, and the deposition film can be formed in excellent reproducible and mass- productive manner.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-234513

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月29日

H 01 L 21/205
// H 01 L 31/04

7739-5F
B-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜形成法

⑯ 特 願 昭62-68071

⑰ 出 願 昭62(1987)3月24日

⑱ 発 明 者 金 井 正 博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

⑲ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

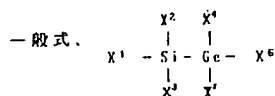
明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜形成法

2. 特許請求の範囲

基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間に、活性化空間(A)に於いて生成された堆積膜形成用の原料となる前駆体と活性化空間(B)に於て生成され、前記前駆体と相互作用をする活性種とを夫々導入することにより、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法において、前記前駆体は、



(ただし、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^6$ は置換基であり、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ の中の2つ以上および $\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ の中の2つ以上は、それぞれ水素原子とハロゲン原子の中から選ばれる。)

で表わされる化合物より生成されることを特徴とする堆積膜形成法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、外に半導体デバイス、光起電力素子、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイス、電子写真用の感光デバイスなどに用いる非晶質乃至は結晶質のシリコンゲルマニウム堆積膜を形成するのに好適な方法に関する。

(従来技術)

例えばアモルファスシリコンゲルマニウム膜の形成には、真空蒸着法、プラズマCVD法、CVD法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法などが試みられており、一般的には、プラズマCVD法が広く用いられ、企業化されている。

しかしながら、アモルファスシリコンゲルマニウムで構成される堆積膜は電気的、光学的特性及び、繰返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性、更には均一性、再現性を含めて生産性、量産性の点において更に総合的な特性の向上を図る余

地がある。

従来から一般化されているプラズマCVD法によるアモルファスシリコンゲルマニウム堆積膜の形成に於ての反応プロセスは、従来のCVD法と比較してかなり複雑であり、その反応機構も不明な点が少なくなかった。また、その堆積膜の形成パラメーターも多く（例えば、基板温度、各導入ガスの流量と比、形成時の圧力、高周波電力、電極構造、反応容器の構造、排気速度、プラズマ発生方式など）これらの多くのパラメーターの組み合わせによるため、時にはプラズマが不安定な状態になり、形成された堆積膜に著しい悪影響を与えることが少なくなかった。そのうえ、装置特有のパラメーターを装置ごとに差定しなければならず、したがって製造条件を一般化することがむずかしいというのが実状であった。

一方、アモルファスシリコンゲルマニウム膜として電気的、光学的特性が各用途を十分に満足させ得るものを発現させるには、現状ではプラズマCVD法によって形成することが最良とされてい

る。

しかしながら、堆積膜の応用用途によっては、大面積化、膜厚の均一性、膜品質の均一性を十分に満足させて、再現性のある量産化を図らねばならないため、プラズマCVD法によるアモルファスシリコンゲルマニウム堆積膜の形成においては、量産装置に多大な設備投資が必要となり、またその量産の為の管理項目も複雑になり、管理許容幅も狭くなり、装置の調整も微妙であることから、これらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されている。

他方、通常のCVD法による従来の技術では、高温を必要とし、実用可能な特性を有する堆積膜が得られていなかった。

上述の如く、アモルファスシリコンゲルマニウム膜の形成に於て、その実用可能な特性、均一性を維持させながら低コストな装置で量産化できる形成方法を開発することが切望されている。

このようなプラズマCVD法の欠点を除去する新規な堆積膜形成法として、近年、成膜用の原料

3

物質を、あらかじめ別の空間（以下、「活性化空間」という。）で活性化して、活性種とし、該活性種のみを成膜空間に導入して、成膜をおこなう方法が提案されている。

しかしながら、この方法においては、活性化空間において前駆体を生成させる手段として、一般に市販されていて入手の容易な SiF_4 、 Si_2F_6 、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシラン化合物及び GeH_4 、 GeF_4 等のゲルマニウム化合物を用いているが、これらの原料ガスは安定であることから、マイクロ波、高周波、DC等の電気エネルギー、抵抗加熱、高周波加熱等の熱エネルギー、光エネルギー等の中でも比較的大きな励起エネルギーが必要である。しかも、シラン化合物とゲルマニウム化合物とを各々独立に活性化、制御しなければならぬ。従って、これらの方法では、活性化効率をある程度以上に向上させることがむずかしく、低コストで量産化を図るということを考えた場合、使用するエネルギー量、原料ガスの消費効率という点で、更に改良する余地がある。更には、活性化

4

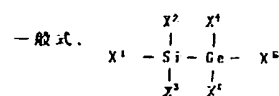
の制御方法を容易にし安定して高品質のシリコンゲルマニウム膜を量産化するという点でも検討が必要である。

（発明の目的）

本発明は、上記した点に鑑みて成されたもので、活性化空間で前駆体を生成させる際に使用する原料ガスの消費効率、使用エネルギー効率及び品質の安定性を、大幅に向上させることができる堆積膜形成法を提供することを目的とする。

（発明の概要）

上記した目的は基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間に、活性化空間(A)に於いて生成された堆積膜形成用の原料となる前駆体と活性化空間(B)に於て生成され前記前駆体と相互作用をする活性種とを夫々導入することにより、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法において、前記前駆体は、



5

—68—

6

(ただし、 $X^1 \sim X^6$ は置換基であり、 $X^1 \sim X^3$ の中の2つ以上および $X^4 \sim X^6$ の中の2つ以上は、それぞれ水素原子とハロゲン原子の中から選ばれる。)

で表わされる化合物より生成されることを特徴とする堆積膜形成法によって達成される。

本発明の方法が従来のCVD法と違う点の1つは、あらかじめ成膜空間とは異なる空間に於て、堆積膜形成用の原料化合物に励起エネルギーを与えて活性化された前駆体を使うことである。このことにより、堆積膜形成の際の基板温度も一層の低温化を図ることが可能になり、膜品質の良い堆積膜を工業的にも安定して提供できる。

すなわち、本発明の方法によれば、所望の堆積膜を形成する為の成膜パラメータが、導入する前駆体及び活性種の導入量、基板及び堆積空間内の温度、堆積空間内の内圧となり、したがって堆積膜形成のコントロールが容易になり、再現性、量産性のある堆積膜を形成させることができる。

尚、本発明での「前駆体」とは、形成される堆

積膜の原料には成り得るものを云う。「活性種」とは、前記前駆体と化学的相互作用を起して例えば前駆体にエネルギーを与えたり、前駆体と化学的に反応したりして、前駆体をより効率よく堆積膜を形成出来る状態にする役目を荷うものを云う。従って、活性種としては、形成される堆積膜を構成する構成要素に成る構成要素を含んでいても良く、或いはその様な構成要素を含んでいなくとも良い。

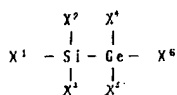
この活性種は成膜空間で堆積膜を形成する際、同時に活性化空間(B)から堆積空間に導入され、形成される堆積膜の主構成成分となる構成要素を含む前記前駆体と化学的に相互作用する。その結果、所望の基体上に所望の堆積膜が容易に形成される。

本発明の方法によれば、成膜空間内でプラズマを生起させないで形成される堆積膜は、エッチング作用、或いはその他の例えば異常放電作用等になる悪影響を受けることは、実質的にない。また、本発明によれば、成膜空間の雰囲気温度、基

7

体温度を所望に従って任意に制御することにより、より安定したCVD法とすることができる。

本発明に於て使用される一般式



(ただし、 $X^1 \sim X^6$ は置換基であり、 $X^1 \sim$

X^3 の中の2つ以上および $X^4 \sim X^6$ の中の2つ以上は、それぞれ水素原子とハロゲン原子の中から選ばれる。)

で表わされるシリコンゲルマニウム化合物に含有されるハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iが望ましく、最適には、F、Clである。 $X^1 \sim X^6$ のうちいずれかが水素、ハロゲン原子以外の置換基である場合、この置換基は直鎖状及び側鎖状の飽和炭化水素や不飽和炭化水素から誘導される一価、二価及び三価の炭化水素基、或いは、飽和又は不飽和の単環状の及び多環状の炭化水素より誘導される一価、二価及び三価の炭化水素基を挙げる事が出来る。

8

本発明に於いて使用されるシリコンゲルマニウム化合物に励起エネルギーを与えて活性化した際には、与える励起エネルギー量によって、まずSi-Ge結合が切れるとともに、 $:SiX_2$ 、 $:GeX_2$ 、 $:SiHX$ 、 $:GeHX$ 、 $:SiH_2$ 、 $:GeH_2$ 、 $:SiH(CH_3)$ 、 $:GeH(CH_3)$ 、等のラジカル(Hは水素原子、Xはハロゲン原子)を生成し、良質なシリコンゲルマニウム堆積膜を形成するための前駆体となる。上記ラジカルのうち特に好ましいのは、 $:SiX_2$ 、 $:GeX_2$ 、 $:SiHX$ 、 $:GeHX$ 、 $:SiH_2$ 、 $:GeH_2$ である。また本願発明者の実験によれば、 $:Si(CH_3)_2$ 、 $:Ge(CH_3)_2$ 等の炭化水素系の置換基を2つ持つ様なラジカルは成膜上好ましくないことが判っている。従って、 $X^1 \sim X^3$ の組、および $X^4 \sim X^6$ の組はいずれも、そのそれぞれの組の中に CH_3 等の炭化水素系の置換基を2つ以上含まないことが必要である。

本発明に於いて使用されるシリコンゲルマニウム化合物に励起エネルギーを与えて活性化した際には、与える励起エネルギー量によって

$:\text{SiX}^1\text{X}^2, :\text{SiX}^1\text{X}^3, :\text{SiX}^2\text{X}^3, :\text{GeX}^4\text{X}^5,$
 $:\text{GeX}^4\text{X}^6, :\text{GeX}^5\text{X}^6$ 等を生成し、良質なシリコン
 ゲルマニウム堆積膜を形成する為の前駆体とな
 る。

本発明に於て、活性化空間(A)で生成される前
 駆体は、分解効率の良いシリコンゲルマニウム化
 合物を用いているため比較的低い励起エネルギー
 で効率よく生成される。

本発明に於て、前駆体を生成させるのに用いら
 れる励起エネルギーとしては、電気、光、熱等の
 うち比較的低い励起エネルギーのものが好ましく
 用いられる。例えば高周波、DC等の電気エネル
 ギーでは低出力で、レーザー、紫外線、赤外線等
 の光エネルギーでは低光照射量で、抵抗加熱、高
 周波加熱等の熱エネルギーでは低温で用いられ
 る。

本発明に於ては、前駆体を生成させるのに、電
 気、光、熱等の励起エネルギーに加えて、更に、
 触媒の作用を併用することによって、いっそうの
 低励起エネルギー化をはかることができる。その

1 1

使用される。

本発明に於ては、活性種を生成させるための前
 記した活性化エネルギーに加えて、先に述べた前
 駆体を生成させるために併用可能な触媒をここで
 併用することもできる。

また、その活性化条件としては、触媒材料への
 直接通電による抵抗加熱の他、石英管などにこれ
 らの触媒を詰め外部より電気炉、赤外線炉等にて
 間接的に加熱する方法がとられる。

触媒の形状としては粒状、あるいは多孔質無機
 担体に金属微粒子を付着させたもの、フィラメン
 ト状、メッシュ状、チューブ状、ハニカム状のう
 ちいずれかを選ぶことによって、活性種の生成断
 面積を変化でき、前駆体と活性種との反応を制御
 し、均一な堆積膜を作成することが出来る。

本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜
 中または成膜後に不純物元素でドーピングするこ
 とが可能である。ドーピングされる不純物として
 は、p型不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元
 素、例えば、B, Al, Ga, In, Tl等が好適なも

1 3

様な材料としては、遷移金属、または非遷移金属
 の単体及び／または合金あるいはこれらの酸化物
 を好適に用いることができる。ただし、励起エネ
 ルギーを加えた際に昇華、飛散などにより堆積膜
 中へその材料が混入しにくいものを選ぶことが望
 ましい。

具体的には例えば、Ti, Nb, Cr, Mo, W, Fe,
 Ni, Co, Rh, Pd, Mn, Ag, Zn, Cd, Na, K, Li,
 Pd-Ag, Ni-Cr, TiO_2 , NiO, V_2O_5 , W-Mo, W-Rh,
 W-Reなどが挙げられる。

本発明に於て、活性化空間(B)に導入され、
 活性種を生成させる原料としては、 H_2 , SiH_4 ,
 SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br , SiH_3I 等の水素含有化
 合物の他、He, Ar等の不活性ガスを希釈ガスとし
 て用いることができる。

本発明において、活性化空間(B)で活性種を生
 成させる方法としては、各々の条件、装置を考慮
 してマイクロ波、RF、低周波、DC等の電気エ
 ネルギー、ヒーター加熱、赤外線加熱等の熱エネ
 ルギー、光エネルギーなどの活性化エネルギーが

1 2

のとして挙げられ、n型不純物としては、周期律
 表第Ⅴ族Aの元素、例えばN, P, As, Sb, Bi等
 が好適なものとして挙げられるが、殊にP, Sb,
 Asが最適である。

この様な不純物導入用の原料物質としては、常
 温常圧でガス状態のまたは、少なくとも層形成条
 件下で容易にガス化し得るものが採用される。そ
 の様な不純物導入用の出発物質として具体的に
 は、 PH_3 , P_2H_4 , PF_3 , PF_5 , PCl_3 , AsH_3 ,
 AsF_3 , AsF_5 , AsCl_3 , SbH_3 , SbF_3 , BiH_3 , BF_3 ,
 BCl_3 , BBr_3 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} ,
 B_6H_{10} , B_6H_{12} , AlCl_3 等を挙げることが出来
 る。

これらの不純物導入用物質は、活性化空間(A)
 または／及び活性化空間(B)に、前駆体及び活性
 種の欠乏を生成する各物質と共に導入されて活性
 化しても良いし、或いは、活性化空間(A)及び活
 性化空間(B)とは別の第3の活性化空間(C)に於
 て活性化されても良い。

本発明に於いて使用される基体としては、形成

-70-

1 4

される堆積膜の用途に応じて適宜所望に応じて選択されるものであれば導電性でも電気絶縁性であっても良い。導電性基体としては、例えば、NiCr、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。

電気絶縁性基体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック等が通常使用される。これらの電気絶縁性基体は、好適には少なくともその一方の表面が導電処理され、該導電処理された表面側に他の層が設けられるのが望ましい。

例えばガラスであれば、その表面がNiCr、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)等の薄膜を設ける事によって導電処理され、或いはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、

NiCr、Al、Ag、Pb、Zn、Ni、Au、Cr、Mo、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt等の金属で真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によって、その形状が決定される。

基体は、基体と膜との密着性及び反応性を考慮して上記の中より選ぶのが好ましい。更に両者の熱膨張の差が大きいと膜中に多量の歪が生じ、良品の膜が得られない場合があるので、両者の熱膨張の差が近接している基体を選択して使用するのが好ましい。

又、基体の表面状態は、膜の構造(配向)や鎖状組織の発生に直接関係するので、所望の特性が得られる様な膜構造と膜組織となる様に基体の表面を処理するのが望ましい。

以下本発明の実施の方法の一例を図面に基づいて詳細に説明する。

第1図は、本発明による薄膜多層構造の形成方

15

法を実施するための堆積膜形成装置の模式的構成図である。

この装置には、堆積膜形成用の前駆体及び/又は活性種を生成するための手段としての遷移金属の単体又は合金より成る発熱体105及び2つの活性化室(A)、(B)が設けられている。

101は真空チャンバーであって、遷移金属の単体又は合金より成る発熱体105が、基体117に対向して設置されている。発熱体105は導線106により不図示の電源装置に接続されており電力が供給され発熱する。

102は堆積膜形成用の原料物質導入管であり、不図示のポンプよりバルブ104、ガス供給パイプ103より原料物質が導入される。

120は、成膜時に適当な温度に基体117を加熱したり、或いは、成膜前に基体117を予備加熱したり、更には、成膜後、膜をアニールする為に加熱する基体加熱用ヒーターである。

基体加熱用ヒーター120は、導線128を介して温度コントローラ122により電力が供給され

16

る。

121は、基体温度(T_s)の温度を測定、制御する為の熱電対で温度コントローラ122に導線108により接続されている。

また、基体117が設置される基体ホルダー118は固定治具119を用いて、発熱体105との距離を適宜変化させることができる。

また、真空チャンバー101には、活性化室(A)112および(B)107が接続され、活性化室(A)には励起エネルギー発生装置114が、活性化室(B)には励起エネルギー発生装置109が各々接続されている。

活性化室(A)112には必要に応じて触媒等を結め、励起エネルギー発生装置114により励起エネルギーが作用される。不図示のポンプより導入された前駆体生成用の原料ガスは、バルブ116及びガス供給パイプ115を介して活性化室(A)112に導入され、活性化され、堆積膜形成用の前駆体を生成し、さらに該前駆体は導入管113より成膜空間125へ導かれる。

17

—71—

18

一方、活性化室(B) 107 では、不図示のポンペよりバルブ111 及びガス供給パイプ110 を介して導入された活性種生成用の原料ガスは、励起エネルギー発生装置109 より供給される励起エネルギーの作用下で活性種を生成し、該活性種は導入管127 より成膜空間125 へ導かれる。

本発明の場合、基体117 と導入管113、127のガス排出口との距離は、形成される堆積膜の種類及びその所望される特性、ガス流量、真空チャンバーの内圧等を考慮して適切な状態になる様に決められる。

各ガス導入管、各ガス供給パイプライン及び真空チャンパー101 は、メイン真空バルブ123、メイン排気管124 を介して不図示の真空排気装置により真空排気され、そのときの真空チャンパー101 内の圧力は圧力計126 によりモニターされる。

このようにして、上記の装置等を用いて本発明を実施することにより、シリコン原子及びゲルマニウム原子を含む堆積膜が形成される。

1 9

線加熱炉114 により加熱して室内を 300℃に保ち、前駆体としての SiF_4 、 GeF_4 等を生成させて、これらを導入管113 を経て成膜空間125 へ導入した。

成膜空間125 内の圧力を1.2 Torrに保ちつつ、基体加熱用ヒーター120 により基体117 の温度を 200℃に保ち、シリコンゲルマニウム堆積膜を形成した。

次いで、得られたシリコンゲルマニウム堆積膜を形成した試料の光学的バンドギャップを測定した。その結果を第1表に示した。

実施例2～16

第1表に示した各種シリコンゲルマニウム化合物を使用し、その流量と活性化室内の温度を種々変更する以外は実施例1と同様にして、シリコンゲルマニウム堆積膜を形成した。得られた各堆積膜の光学的バンドギャップを第1表に示す。

(実施例)

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1

まず、ガラス製(コーニング7059)の基体117 を第1図に示した装置の基体ホルダー118 上に設置し、不図示の排気装置を用いて真空チャンパー101 内をメイン真空バルブ123、メイン排気管124 を介して約 10^{-6} Torrに減圧した。

次に、不図示のポンペにより水素ガス(Arで10%希釈) 200 SCCMをバルブ111、ガス供給パイプ110 を介して活性化室(B) 107 に導入した。活性化室(B) 107 内に導入された水素ガス等を、マイクロ波発生器109 より発生したマイクロ波(150 W)により活性水素化して、導入管127 を通じて成膜空間125 に導入した。

また他方、不図示のポンペより、第1表に示した構造式で表わされるシリコンゲルマニウム化合物をバルブ116、ガス供給パイプ115 を介して活性化室(A) 112 に30 SCCMの流量で導入し、赤外

2 0

第1表

実施例	化合物	流量 (SCCM)	分解温度 (℃)	光学的 バンドギャップ (eV)
1	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	30	300	1.60
2		35	450	1.45
3		30	600	1.55
4	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$	40	350	1.50
5		35	500	1.60
6		35	650	1.40
7	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	25	400	1.45
8		30	600	1.50

第 1 表 (つづき)

実施例	化 合 物	流 量 (SCCM)	分 解 温 度 (℃)	光学的 バンドギャップ (eV)
9	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	30	300	1.50
10	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	35	450	1.40
11	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	40	350	1.45
12	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	30	500	1.55
13	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	35	450	1.50
14	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	30	300	1.40
15	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	30	500	1.40
16	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	40	350	1.55

2 3

第 2 表

実施例	化 合 物	流 量 (SCCM)	マイクロ波 パワー (W)	光学的 バンドギャップ (eV)
17	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	50	50	1.55
18	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ (Ar 20%希釈)	45	80	1.40
19	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$	60	60	1.50
20	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$ (Ar 20%希釈)	50	80	1.45
21	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	40	50	1.50
22	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{F} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$ (Ar 20%希釈)	60	70	1.40

2 5

実施例 17～22

実施例 1 において用いた赤外線加熱炉をマイクロ波発生器に替え、第 2 表に示した条件を用いる以外は実施例 1 と同様にしてシリコンゲルマニウム堆積膜を形成し、評価した結果を第 2 表に示す。

2 4

実施例 23

第 1 図に示した堆積膜形成装置により以下のようにして第 2 図に示す構造の太陽電池を製造した。

この太陽電池は、ガラス基板 200 上に不図示の透明電極、p 型非結晶シリコン層 201 (第 1 層、厚さ 250 Å)、i 型非結晶シリコンゲルマニウム層 202 (第 2 層、厚さ 6000 Å)、n 型非結晶シリコン層 (第 3 層、厚さ 300 Å)、そして Al 電極 204 を積層形成したものであり、第 2 層が本発明の方法で形成されたものである。

まず、透明電極を蒸着したガラス基板 200 を真空チャンバー 101 内の基体ホルダー 118 に設置し、メイン排気管 124 より排気し、真空チャンバー 101 内の圧力を 10^{-6} Torr 程度とした。基体加熱用ヒーター 120 を温度コントローラー 122 により加熱し、基体温度を 220℃ に保持した。

次に、p 型非晶質シリコン層 201 の堆積にあたっては、不図示のポンプより水素ガスを流量 15 SCCM、 Si_2F_6 ガスを流量 35 SCCM、 BF_3/H_2 ガ

-73-

2 6

ス (BF_3 濃度 5000ppm) を流量 10 SCCM でバルブ 104、ガス供給パイプ 103 を介してガス導入管 102 より真空チャンバー 101 内に導入し、内圧が 1.0 Torr となる様メイン真空バルブ 123 の開度を調整しつつ、タングステン製フィラメント 105 を約 1800℃ に加熱して、p 型非晶質シリコン層 201 を形成した。ただし、フィラメント 105 と基体 117 との距離は 20mm とした。第 1 層を形成した後、フィラメント 105 の加熱を止め、またすべてのガスの供給を止めて、真空チャンバー 101 内の内圧が 10^{-6} Torr になるまで排気した。

続いて、i 型非晶質シリコンゲルマニウム層 202 および n 型非晶質シリコン層 203 は、堆積膜形成用の前駆体と、この前駆体と相互作用をする活性種とを別々に真空チャンバー 101 内へ導入し混合反応させることにより堆積させた。すなわち、i 型非晶質シリコンゲルマニウム層 202 では、不図示のポンペより F_3SiGeF_3 ガスを流量 30 SCCM でバルブ 116、ガス供給パイプ 115 を介して活性化室 (A) 112 内に導入した。このとき活性

化室 (A) は赤外線加熱炉 114 により 450℃ に加熱されている。次に不図示のポンペより水素ガス (Ar で 10% 希釈) を流量 200 SCCM でバルブ 111、ガス供給パイプ 110 を介して、活性化室 (B) 107 内に導入した。ただちにマイクロ波発生装置 109 より活性化室 (B) 107 内に 150W のマイクロ波電力を供給した。これらの操作によって活性化室 (A) 112 及び (B) 107 内に生じた前駆体及び活性種を導入管 113、127 を介して真空チャンバー 101 内に導入し、内圧が 0.9 Torr となる様、メイン真空バルブ 123 の開度を調整しつつ i 型非晶質シリコンゲルマニウムの第 2 層 202 を形成した。

第 2 層を形成した後、マイクロ波発生装置 109 からのマイクロ波電力の供給を止め、またすべてのガスの供給を止めて、真空チャンバー 101 の内圧が 10^{-6} Torr になるまで排気した。

リンをドーピングした非晶質シリコンの第 3 層 203 は第 2 層 202 を形成する場合と同様の操作手順によって形成されるが、 F_3SiGeF_3 ガスのかわりに SiF_4 ガスを流量 30 SCCM で活性化室 (A) へ導入

2 7

し、また水素ガス (Ar で 10% 希釈) 流量 20 SCCM と、 PF_5 ガス (H_2 で 1000ppm 希釈) 流量 15 SCCM をバルブ 111、ガス供給パイプ 110 を介して活性化室 (B) 107 に導入する。

こうして基板 200 上に第 1 層～第 3 層を形成した後、冷却して真空チャンバー 101 から取り出し、第 3 層 203 上に Al 電極 204 を蒸着した。

このようにして形成された太陽電池に光 (AM-1 は、太陽電池評価のための基準として用いられている光照射強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ を示す。) を照射してエネルギー変換効率を測定したところ、全層をプラズマ CVD 法のみで形成したものよりも 15% 以上向上した。

実施例 2 4

第 1 図に示した堆積膜形成装置により以下のようして第 3 図に示す構造の電子写真用像形成部材を製造した。

この電子写真用像形成部材は、Al 基体 300 上に光反射防止層 301 (第 1 層、Ge により禁制帯幅を制御した非晶質シリコンゲルマニウム層であり、

2 8

厚さは $0.25\mu\text{m}$)、電荷注入防止層 302 (第 2 層、B をドーピングした非晶質シリコン層であり、厚さは $0.3\mu\text{m}$)、感光層 303 (第 3 層、非晶質シリコン層であり、厚さは $18\mu\text{m}$)、表面保護層および光吸収増加層 304 (第 4 層、C により禁制帯幅を制御した非晶質シリコンカーバイド層であり、厚さは $0.5\mu\text{m}$) を積層形成したものであり、第 1 層が本発明の方法で形成されたものである。

以上のような電子写真用像形成部材を第 3 表に示した条件を用いる以外は実施例 2 3 と同様の操作により製造した。ただし、第 3 表中の堆積方法における「タングステンメッシュ (1800℃)」とは、実施例 1 におけるフィラメント 105 のかわりに、メッシュ状の発熱体を用いた方法を示している。

その結果、帯電特性は全層をプラズマ CVD 法のみで形成したものより 20% 以上向上し、画像欠陥数も 10% 程度減少し、感度も 20% 以上向上した。

第 3 表

		(基体温度 220℃)		堆積厚 (Å)	堆積方法	堆積速度 (Å/min)
層構成	原料物質	堆積時間 (分)	堆積温度 (℃)			
第 1 層 非晶質シリコン ゲルマニウム層	HF ₂ SiGeF ₂ H	40	タンダステンメッシュ (600℃)	1.2		
	B ₂ H ₆ /He (2000ppm)	5				
	H ₂	15				
第 2 層 P 型非晶質 シリコン層	SiF ₄	40	活性化空間 (A) で SiF ₄ を活性化 活性化空間 (B) で H ₂ と B ₂ H ₆ 、H ₂ O を 活性化 上記活性化層を堆積空間で反応させて 堆積膜を形成	0.8		
	B ₂ H ₆ /N ₂ (2000ppm)	15				
	H ₂ O	15				
	H ₂ (10%希釈)	350				
第 3 層 i 型非晶質 シリコン層	SiF ₄	200	活性化空間 (A) で SiF ₄ を活性化 活性化空間 (B) で H ₂ を活性化 上記活性化層を堆積空間で反応させて 堆積膜を形成	0.9		
	H ₂ (10%希釈)	500				
	Si ₂ F ₆	25				
第 4 層 非晶質シリコン カーバイド層	CH ₄	70	タンダステンメッシュ (1800℃)	1.0		
	H ₂	15				

3 1

共に、膜の大面积化に有利であり、膜の生産性の向上並びに量産化を容易に達成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、堆積膜形成装置の模式的構成図、

第 2 図は、本発明の実施例 2 3 により製造された太陽電池の概略的構成図、

第 3 図は、本発明の実施例 2 4 により製造された電子写真用の像形成部材の概略的構成図である。

101 : 真空チャンバー

102 : ガス導入管

103, 110, 115 : ガス供給パイプ

104, 111, 116 : バルブ

105 : 発熱体

106, 108, 128 : 導線

107 : 活性化室 (B)

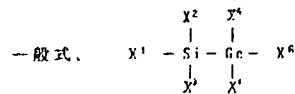
109, 114 : 励起エネルギー発生装置

112 : 活性化室 (A)

113, 127 : 導入管

(発明の効果)

本発明の堆積膜形成法によれば



(但し、X¹ ~ X⁶ は置換基であり、X¹ ~ X³ の 2 つ以上および X⁴ ~ X⁶ の中の 2 つ以上は、それぞれ水素原子とハロゲン原子の中から選ばれる。)

で表わされるシリコンゲルマニウム化合物を前駆体発生用の原料としているため、低い励起エネルギーで活性化することが可能であり、省力化及び活性化効率を向上させることができる。また、低温処理が可能なることから工程の短縮化を図れるといった効果も発揮される。

更に、形成される膜に所望される電氣的、光學的、光導電的及び機械的特性が向上し、しかも基体を高温に保持することなく高品質堆積膜の形成が可能となる。また、成膜における再現性が向上し、膜品質の向上と膜質の均一化が可能になると

3 2

117 : 基体

118 : 基体ホルダー

119 : 固定治具

120 : 基体加熱用ヒーター

121 : 熱電対

122 : 温度コントローラー

123 : メイン真空バルブ

124 : メイン排気管

125 : 成膜空間

126 : 圧力計

200 : ガラス基板

201 : 第 1 層 (p 型非晶質シリコン層)

202 : 第 2 層 (i 型非晶質シリコンゲルマニウム層)

203 : 第 3 層 (n 型非晶質シリコン層)

204 : A1 電極

300 : A1 基体

301 : 第 1 層 (非結晶シリコンゲルマニウム層)

302 : 第 2 層 (p 型非結晶シリコン層)

3 3

—75—

3 4

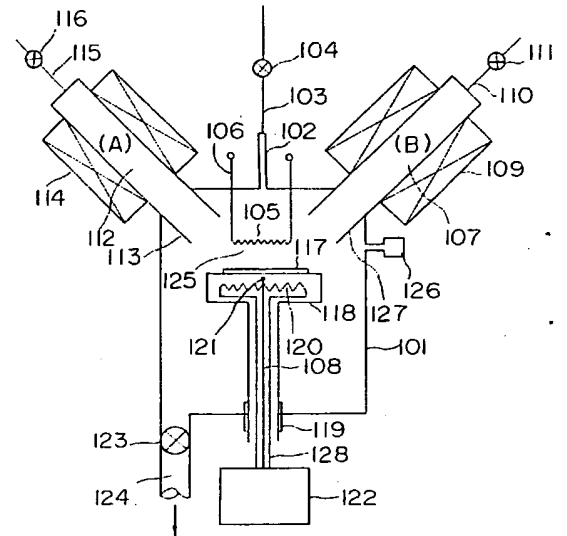
303 : 第3層 (i 型非結晶シリコン層)

304 : 第4層 (非結晶シリコンカーバイド層)

特許出願人 キヤノン株式会社

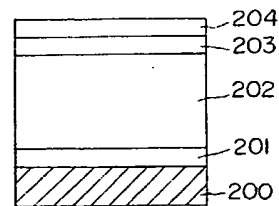
代理人 若 林 忠

第1図



3 5

第2図



第3図

